

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕРМАНИЯ В УГЛЯХ ПАВЛОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

© 2020 г. В. И. Вялов^{1,2,3,*}, Г. А. Олейникова^{1,**}, А. В. Наставкин^{3,***}

¹ ФГБУ Всероссийский научно-исследовательский геологический институт имени А.П. Карпинского, 199106 Санкт-Петербург, Россия

² ФГБОУ ВО Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

³ ФГАОУ ВО “Южный федеральный университет”, 344006 Ростов-на-Дону, Россия

*e-mail: vladimir_vyalov@vsegei.ru

**e-mail: galina_oleynikova@vsegei.ru

***e-mail: nastavkin@sfedu.ru

Поступила в редакцию 03.10.2019 г.

После доработки 31.10.2019 г.

Принята к публикации 10.02.2020 г.

Изучено содержание и распределение германия в углях участка “Спецугли” Павловского бурого угольного месторождения в Приморье с применением методов масс-спектрометрии и лазерного микроанализа. Установлены максимальные концентрации германия в малозольных углях. Изучено распределение германия в мацералах углей группы витринита и минеральных примесях. Сделан вывод о накоплении германия в углях на стадии древнего торфонакопления.

Ключевые слова: германий, концентрация, элемент, масс-спектрометрия, лазерный микроанализ

DOI: 10.31857/S0023117720030111

ВВЕДЕНИЕ

Использование германия в отраслях промышленности в настоящее время стало более разнообразным. Полупроводниковые свойства германия вновь востребованы в электронных приборах и солнечных преобразователях, а также в Si–Ge соединениях. В качестве компонента для получения стекла в оптоволоконной технике (ВОЛС) используется GeCl_4 . Оксид германия с чистотой до 99.999% применяется в катализаторах для полимеризации *PET*-пластмасс (*Poly Ethylene Terephthalate*, или полиэтиленфтолатные смолы), а особо чистый – в производстве кристаллов *BGO* ($\text{Bi}_{14}\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) сцинтилляционных датчиков фотонов высоких энергий. В приборах ночного видения в ИК-диапазоне применяются поли- и монокристаллические окна и линзы, изготовленные из монокристаллов Ge [1].

Угли – важнейший источник германия в России, на Украине, а также в Китае (германиеносные угольные месторождения в Китае разрабатываются около *Lincang*, провинция Юньнань и *Xilinshaote*, провинция Внутренняя Монголия). Запасы германия в РФ сосредоточены в углях Приморского, Забайкальского краев, лигнитах Красноярского края (незначительно), Сахалинской, Кемеровской областей. В углях сосредото-

чено 92.6% балансовых запасов германия по категориям $A + B + C_1$. Из них 54.9% – в бурых углях, 37.7% – в каменных [2]. В России добыча германия из недр в составе сульфидных руд составляет 27.3%, основная добыча металла осуществляется из углей Павловского бурого угольного месторождения в Приморском крае. Здесь, на поле разреза “Павловский-2”, было открыто в начале 1960-х годов и разведано германийугольное месторождение “Спецугли” [3]. Этот угольный объект является основным разрабатываемым сырьевым источником германия в стране. Среднее содержание германия в бурых углях – 186.32 г/т [2]. Балансовые запасы Ge по категориям $A + B + C_1$ составляют 875.5 т (38% разведанных запасов всей России), по категории C_2 – 8.8 т, забалансовые – 96.6 т, а добыча за 2017 г. – 3.2 т (2.2 т из углей и 1 т – из углистых пород, 72.7% от всей добычи из недр германия в стране). В 2017 г. ООО “Германий и Приложения” при сжигании германийсодержащих углей, добытых на Павловском месторождении, было получено 181.84 т зольных уносов со средней влажностью 0.8%, с содержанием германия 5512.39 г/т (1.002 т) при извлечении германия 28.74% [2]. Технологические потери германия при сжигании угля составили 71.26%, в том числе со шлаками – 67.13%. Зола поступает на металлургический передел для извлечения герма-

ния [2]. В остальном мире германий добывают попутно при переработке свинцово-цинковых руд [1].

Проблемы генезиса, распределения германия в углях и его аналитического определения изучались и обсуждались ранее [4–8], но окончательно не решены. Уникальный геологический феномен – рудогенез германия в бурых углях – требует дополнительного исследования, и изучение германия в углях Павловского месторождения весьма актуально.

Угли Павловского месторождения имеют показатель отражения витринита 0.39%. Согласно ГОСТ 25543-2013, они относятся к марке Б (бурые), группе 2Б (второй бурый), подгруппе 2БВ (второй бурый витринитовый) [9]. Угли плотные, буровато-черного цвета, матовые, полуматовые, реже полублестящие. Угольные пласты сложены гумусовым углем [10]. Угли месторождения относятся к среднезольным (20%), с высоким выходом летучих веществ (59%), малосернистым (0.4%), среднекалорийным ($Q_s^{daf} = 27.1$ МДж/кг). Максимальная влагоемкость по пластопересечениям – от 23 до 48%. Выход летучих веществ – от 50 до 68.9% (из-за наличия сапрогелитовых прослоев в угле). Колебания значений выхода смолы полукоксования – в пределах 15–20%. Содержание гуминовых кислот в сухой беззольной массе – от 9 до 70%, в среднем – 28%. Действительная плотность углей (d_r^d) – 1.54–1.58 г/см³. Средние значения кажущейся плотности – 1.22–1.23 г/см³ [9].

На изученном месторождении, участке “Спецугли”, были вскрыты три пласта бурых углей (расположенных снизу вверх по стратиграфическому разрезу): пласт Пн мощностью 0.65 м, пласты Пв (0.6 м) и пласт Пш (0.45 м), породы кровли и почвы этих пластов. Дифференциальным способом (примерно по 5 см) были отобраны (снизу вверх) штучные пробы: из пласта Пн – 13 проб, включая пробы почвы и кровли пласта, сложенные углистым алевролитом; из пласта Пв – 12 проб, включая пробу почвы пласта (аргиллит). Из пласта Пш отобрано девять проб углей, включая пробы почвы и кровли пласта, сложенные углистым аргиллитом. Всего было отобрано 34 пробы.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Из образцов углей были изготовлены углететрографические препараты (шлифы) и выборочно – аншлиф-штучки (по две из каждого пласта). Шлифы изучались по методике работы [10], аншлифы – по [11].

Аналитические определения концентраций германия (и ряда других микроэлементов) проводили в ЦЛ ФГБУ ВСЕГЕИ методами масс-спектрометрии *ISP AES* (в золе углей), *ISP MS* с кислотным растворением пробы углей по специаль-

ной методике [12], чтобы избежать потерь германия и других элементов. Таким образом, каждая исходная проба углей анализировалась дважды, пробы пород кровли, почвы и прослоев в пластах – только методом *ISP AES*. Всего было выполнено 60 анализов. Для изучения распределения германия в мацералах углей проводился лазерный микроанализ по методике [13]. Для проведения экспериментов использовали масс-спектрометр с ИСП “*ELAN DRCE*” (*Perkin Elmer*, США) с системой лазерного пробоотбора (лазерной абляцией) *LSX200* (*Cetac Technologies*, США), длина волны излучения лазера 266 нм. Зондирование мацералов углей проводилось непосредственно в прозрачно-полированных шлифах. Было проанализировано 16 участков угольных мацералов и два – минерального вещества. Диаметр лазерного луча составлял не более 300 мкм. Лазерное зондирование выполнено также по 15 участкам органического вещества (ОВ) полированного аншлиф-штучки (96 измерений) и минеральному включению в угле. Участки микрозондирования назначались размером до 2 × 3 мм и смыкались между собой. Они располагались вкрест слоистости, с охватом поверхности аншлифа от его края, чтобы среднее арифметическое значение концентраций могло соответствовать объемному анализу дифференциальной пробы угля.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В исходном растительном материале углей преобладают остатки стеблевой древесины, в меньшем количестве наблюдаются коровые ткани (феллинит) и остатки листовой паренхимы (рис. 1). Мацеральный состав углей характеризуется высоким содержанием витринита от 80 до 99%, представленным главным образом аттритом и фрагментами структурного и слабоструктурного витринита, остатками древесины, листовой паренхимы и коровой ткани. Инертинит и липтинит распространены соответственно в количестве 1–16% (в среднем 7–8%) и 1–20% (в среднем 3–6%). Инертинит встречается преимущественно в виде обломков семифюзинита; встречаются склероции. Липтинит представлен суберинитом, кутинитом, споринитом, резинитом и битуминитом. Минеральные примеси – в основном глинистое пелитоморфное вещество (от 1 до 32%), обломочный кварц, полевой шпат, встречаются карбонаты, сульфиды железа [10]. Особенности петрографического состава углей в проходящем свете участка “Спецугли” Павловского месторождения приведены также в работе [8]. При петрографическом изучении этих германийносных углей каких-либо признаков окисления или преобразования ОВ не отмечено, ничем особенным они не отличаются от обычных одновозрастных бурых углей России Дальневосточного региона [10].

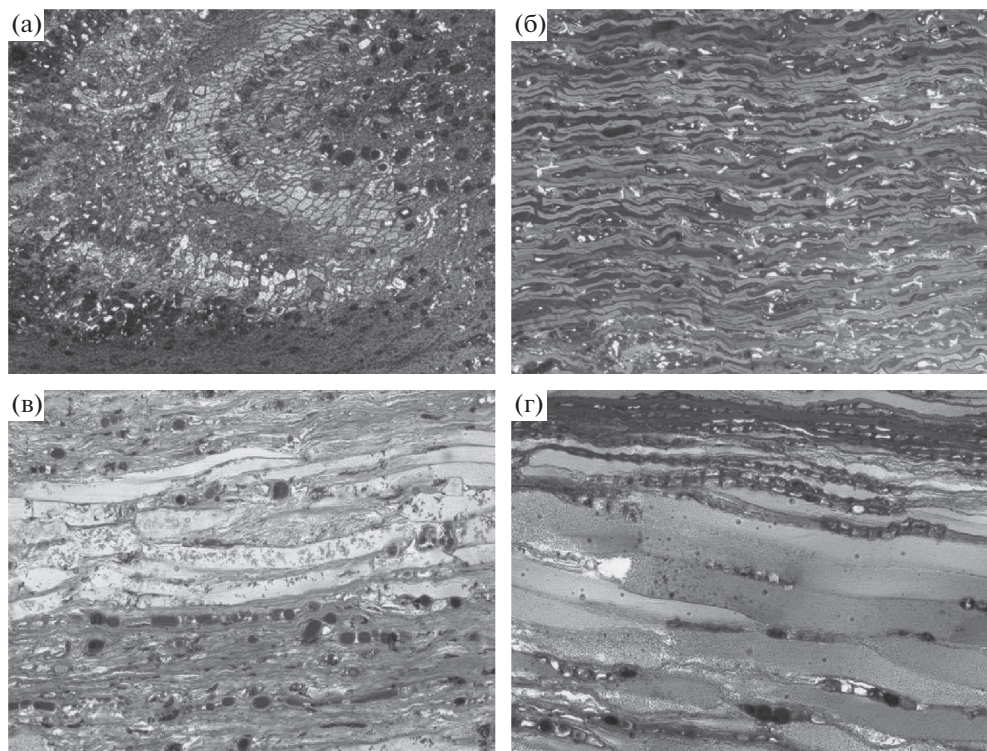


Рис. 1. Типы гелифицированных древесин в углях участка “Спецугли” Павловского месторождения: проба Пв-11 – поперечный срез древесины (γ -витринит), годовые кольца (концентрация германия в пробе угля 167 г/т) (а); проба Пн-10 – продольный срез древесины (γ -витринит) (концентрация германия в пробе угля 701 г/т) (б); проба Пн-12 – тангентальный срез древесины со смоляными ходами (концентрация германия в пробе угля 626 г/т) (в); проба Пн-12 – тангентальный срез древесины со смоляными ходами (концентрация германия в пробе угля 626 г/т) (г). Шлиф. Проходящий свет. Увеличение 100.

Результаты масс-спектрометрических анализов проб углей и пород трех угольных пластов, содержащих германий, участка “Спецугли” Павловского бурогоугольного месторождения приведены в табл. 1 и на рис. 2.

Угли разных пластов содержат германий в разных количествах: стратиграфически ниже всех залегающий пласт Пн – 1027 г/т в угле, Пв – 210 и Пшн – 258 г/т. Угольный пласт Пн непосредственно залегает на мощной (до 70 м) коре выветривания каолинового профиля, широкого площадного распространения, палеозойских гранитоидах фундамента.

В угольных пластах более высокие концентрации германия находятся в зонах внутри пластов – в малозольных углях.

Из данных табл. 1 видно, что концентрации германия максимальны в малозольных углях. В целом, в углях с зольностью до 13% концентрация германия в среднем равно 769 г/т, в остальных углях с зольностью до 45% – в среднем 369 г/т.

Корреляционный анализ показал, что германий имеет отрицательно значимый коэффициент корреляции 0.53 между его содержанием в золе и зольностью углей (по 26 пробам углей с зольно-

стью до 45% из трех угольных пластов) (значимый $R = 0.39$ при объеме выборки $n = 26$ и уровне значимости доверительного интервала 0.95). Между содержанием элемента в угле и зольностью имеется слабая отрицательная связь (коэффициент корреляции 0.17).

Содержание германия в углях может быть большим из-за его способности образовывать комплексные соединения с гумусовыми кислотами, содержащимися в торфе и буром угле [14]. В малозольных бурых углях большее содержание ОВ, соответственно, имеются все основания ожидать в них больше гуминовых и фульвокислот и большее количество германия (действительно, малозольные бурые угли характеризуются наиболее высоким содержанием германия).

В углистых прослоях содержание германия составило 15–32 г/т, в породах почвы – от 2 и менее 39 г/т, в породах кровли пластов – 9–36 г/т. В почве и кровле нижнего угольного пласта германия больше, чем в почве и кровле вышележащих пластов. Эти концентрации германия не являются промышленными [15].

Средняя концентрация германия в золе углей из трех угольных пластов, определенная методом

Таблица 1. Результаты анализов проб углей и пород на германий участка “Спецугли” Павловского бурогоугольного месторождения, г/т

Шифр пробы	A^d , %	По данным атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (<i>ISP AES</i>), в золе (в скобках – пересчет на уголь)	По данным масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (<i>ISP MS</i>), с полным кислотным разложением в угле
ПН-9	85.0	9	–
ПН-8 (1)	34.9	374 (131)	205
ПН-7 (2)	31.1	238 (74)	129
ПН-6 (3)	10.8	3530 (381)	429
ПН-5 (4)	10.7	2680 (287)	413
ПН-4 (5)	26.3	115 (30)	211
ПН-3	62.0	52 (32)	–
ПН-2 (6)	35.4	83 (29)	130
ПН-1	79.0	<2	–
ПВ-12 (7)	8.6	1620 (139)	149
ПВ-11 (8)	17.8	384 (68)	167
ПВ-10 (9)	14.8	758 (112)	203
ПВ-9 (10)	8.4	2350 (198)	211
ПВ-8 (11)	6.2	3240 (199)	202
ПВ-7 (12)	14.1	269 (38)	111
ПВ-6	78.0	19 (15)	–
ПВ-5 (13)	6.8	2080 (142)	216
ПВ-4 (14)	22.1	462 (102)	117
ПВ-3 (15)	10.4	2850 (296)	517
ПВ-2	78.0	24 (19)	–
ПВ-1	94.0	17 (16)	–
ПН-13	87.0	41 (36)	–
ПН-12 (16)	36.6	814 (298)	626
ПН-11 (17)	31.8	1700 (541)	652
ПН-10 (18)	42.1	1190 (501)	701
ПН-9 (19)	12.9	7680 (991)	2050
ПН-8 (20)	8.1	6490 (523)	1540
ПН-7 (21)	19.2	2870 (551)	964
ПН-6 (22)	12.0	5310 (637)	1090
ПН-5 (23)	13.6	3350 (456)	622
ПН-4 (24)	11.9	5040 (600)	1120
ПН-3 (25)	12.3	8970 (1103)	1290
ПН-2 (26)	40.2	1080 (434)	644
ПН-1	86.0	45 (39)	–

Примечания. В графе “Шифр пробы” в скобках – номер пробы для рис. 2; прочерк – содержание германия не определялось; для *ISP AES-ISP MS* нижний предел обнаружения германия составляет 0.1 г/т.

ISP AES, составляет 2520.3 г/т. Средняя зольность углей – 19.2%. При пересчете на уголь средняя концентрация германия составила 486 г/т. Усредненное содержание элемента в угле по тем же пробам, полученное методом *ISP MS* (полное кислотное разложение), – 582 г/т. Это значение

на 20% больше полученного при пересчете содержания германия из зола. При пробоподготовке к анализам по масс-спектрометрии в золе обязательно выполнялось рекомендованное в [16] медленное ступенчатое озоление углей, чтобы исключить потери элемента. Но даже в этом случае

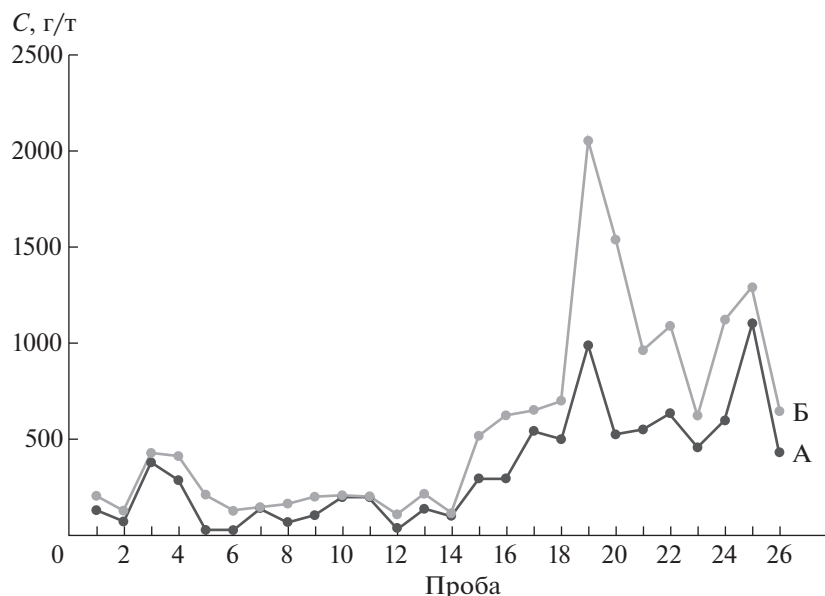


Рис. 2. График сопоставления результатов по концентрации Ge в пробах углей, определенного разными методами (на основе данных табл. 1): А — результаты по данным атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (*ISP AES*) в золе, с пересчетом на уголь с учетом зольности; Б — по данным масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (*ISP MS*), с полным кислотным разложением, в угле. По оси ординат — концентрация германия — С, г/т, по оси абсцисс — номера проб в соответствии с данными табл. 1.

при озолении происходила значительная потеря германия, что однозначно подтверждается результатами проведенных сравнительных анализов. Изучению процесса улетучивания германия из углей посвящено большое количество публикаций. Наиболее вероятными причинами считают летучесть его соединений, образующихся при высоких температурах, а также комплексных соединений, содержащих серу, и, возможно, сероорганических германиевых соединений [17, 18].

Если рассматривать этот вопрос по каждой пробе угля (табл. 1, рис. 2), задача усложняется. Всего в 20% случаев отмечено достаточно хорошее совпадение результатов анализа непосредственно в углях — прямой аналитической концентрации германия и из золы, пересчитанных на уголь с учетом зольности. Но часто расхождения значительны, иногда весьма существенно, что отмечается при наименьших содержаниях германия в углях с высокой зольностью пласта Пн (26–35%). Но и в малозольных углях пласта Пн с наибольшим содержанием германия до половины и более его количества терялось при озолении. Это требует дополнительного изучения. В [19] показано, что угли участка “Спецугли” различны по экстрагируемости ОВ и содержанию германия. Выявлено, что в углях не менее 60% германия связано с мобильным ОВ, в том числе 25–60% приходится на комплексные соединения с гуминовыми кислотами и 8–39% связано с низкомолекулярной фракцией ОВ, не осаждаемой кислотами.

Аналитический метод определения германия в бурых углях с кислотным выщелачиванием пробы угля позволяет более достоверно, в значительно в больших концентрациях (табл. 1, рис. 2), выявлять германий в углях.

Установлено, что германий достигает высоких концентраций в углях со значительным развитием атритовых и фрагментарно-атритовых типов (рис. 3, табл. 2). На рис. 3 показаны точки зондирования мацералов в прозрачно-полированных шлифах углей при лазерном микроанализе (*LA-ISP-MS*). В табл. 2 приведены результаты анализа германия в мацералах углей и минеральном веществе (глины) методом *LA-ISP-MS*.

Результаты лазерного микроанализа ОВ углей на германий по аншлиф-штупфу Пн-5 следующие: по видимому прослойку однородного витринита (13 измерений) — в среднем 808 г/т, по остальным участкам площади аншлиф-штупфа (86 определений) — 1300 г/т, в среднем — 1234 г/т. Для сравнения отметим, что анализ *ISP MS* по данной пробе Пн-5 дал концентрацию в 622 г/т в угле (см. табл. 1). Два измерения проводили по видимому карбонатно-сульфидному включению в аншлифе: содержание германия в нем составило 76–84 г/т.

Концентрации германия в глинах, в карбонатно-сульфидных включениях или в прожилках не оказывают заметного влияния на общую концентрацию в углях, однако в высокозольных углях они могут играть ведущую роль.

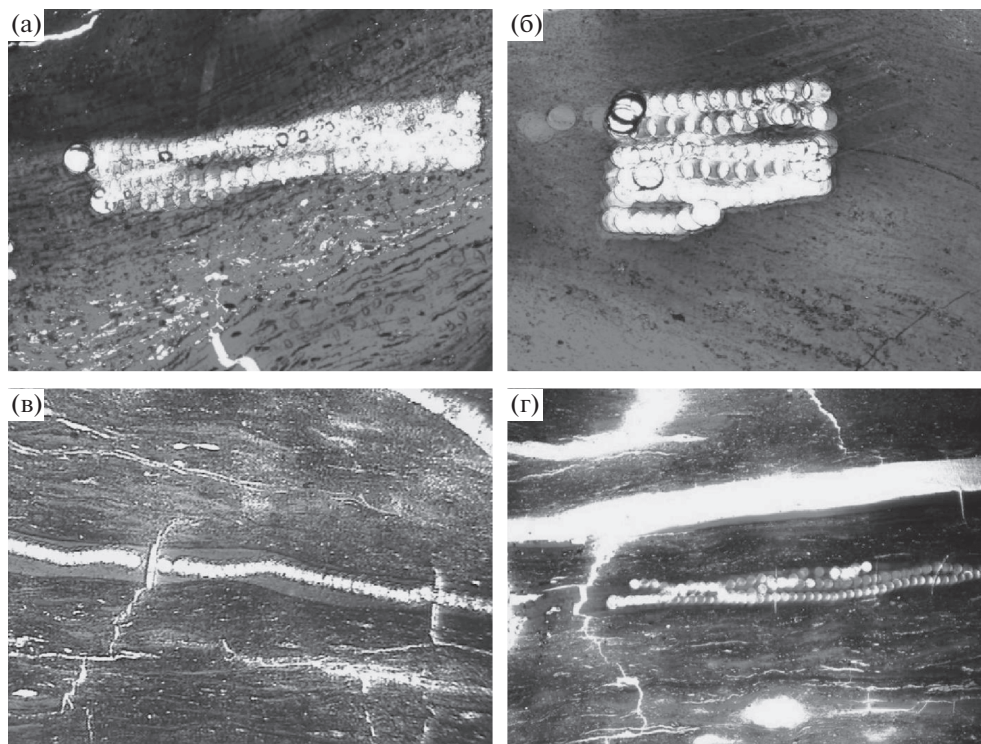


Рис. 3. Мацералы углей и точки зондирования (следы лазерного микроотборника): проба Пн-9 – структурный древесинный разложенный витринит (а); проба Пн-6 – слабоструктурный витринит из пробы угля с концентрацией германия 429 г/т в угле (б); проба Пн-3 – прослой теловитринита, в центре, с цепью точек лазерного микроанализа (из пробы угля с концентрацией германия 1290 г/т в угле) (в); проба Пн-3 – липоидо-аттрито-гелит со слоями точек лазерного микроанализа (г). Шлиф. Проходящий свет. Увеличение 100.

Проведенные аналитические определения германия углей участка “Спецугли” Павловского месторождения позволили установить следующие особенности распределения элемента и расшифровать генетические аспекты его накопления:

– петрографический состав германиеносных углей участка “Спецугли” ничем не отличается от

одновозрастных обычных бурых углей [10], в углепетрографических препаратах (шлифах) отсутствуют какие-либо признаки окисления или преобразования углей как неизбежные “следы” гидротермально-вулканогенного воздействия на угли. Наиболее вероятной причиной обогащения углей германием, согласно [4, 8], является наличие гра-

Таблица 2. Результаты анализа германия в мацералах углей и минеральном веществе (глины) методом *LA-ICP-MS*, г/т в угле

Шифр пробы (шлифа)	Аттрито-витринит		Δ-Витринит (прослой), или разложенный структурный витринит (Пн-9)		Минеральное вещество (глины)
	количество проанализированных участков мацерала в шлифе	интервал концентраций/среднее содержание, г/т	количество проанализированных участков мацералов в шлифе	интервал концентраций/среднее содержание, г/т	
Пн-6	3	1560–1680/1620	–	–	–
Пн-9	–	–	5	5190–7940/6388	–
Пн-5	2	1720–4390/3055	2	5790–6910/6350	375
Пн-3	3	2370–3660/2817	2	6880–7230/7055	338
Пн, в среднем	5	2936	9	6598	357

нитов, подвергнутых выветриванию, из которых германий при выветривании освобождался;

– германий имеет наибольшие концентрации в малозольных углях и отрицательную корреляционную связь с зольностью углей, это означает, что в древнем торфянике с меньшим количеством минеральных примесей было больше гуминовых и фульвокислот, взаимодействующих с германием и способствующих его накоплению, поэтому германий явно накапливался еще на стадии древнего торфонакопления;

– наибольшая концентрация германия – в нижнем угольном пласте Пн – 1027 г/т в угле, в среднем пласте Пв – 210 и в верхнем по стратиграфическому уровню ПШн – 258 г/т. Угольный пласт Пн непосредственно залегает на мощной (до 70 м) коре выветривания палеозойских гранитоидов фундамента каолинового профиля. Видимо, по этой причине пласт Пн наиболее обогащен германием. Площадное распределение германия в угольных пластах имеет концентрически-зональную форму вокруг выступа гранитного фундамента, имеющегося на участке “Спецугли” [8]. Для пластов Пв и ПШн, залегающих на 3 м и более выше пласта Пн, источником германия, видимо, является только кора выветривания гранитов близлежащих выступов гранитного фундамента, имеющая меньшее площадное распространение, что дало меньшие концентрации германия по сравнению с пластом Пн;

– непосредственно в угольных пластах более высокие концентрации германия тяготеют к малозольным зонам внутри пластов;

– концентрации германия в породных прослоях, почве и кровле пластов промышленного значения не имеют. В почве и кровле нижнего угольного пласта германия больше, чем в почве и кровле вышележащих пластов, что соответствует тенденции уменьшения концентраций германия в стратиграфическом разрезе к верхним пластам;

– в угольных мацералах – атритито-витрините и Δ-витрините – концентрация германия выше в последнем. Степень разложения ОВ Δ-витринита выше, чем атритито-витринита, вследствие чего в исходном ОВ торфа было большее количество гуминовых и фульвокислот, способствующих его накоплению;

– атрититовый обломочный растительный материал углей – своеобразный индикатор проточной среды торфонакопления, которое происходило, для кайнозойских углей Приморья, в руслах и дельтах рек (потамические условия). Высокие концентрации германия в атритито-витрините свидетельствуют о том, что он поступал в древний торфяник водными потоками. Это так называемый “гидрогенный” рудогенез германия;

– основная роль в концентрации германия принадлежит ОВ. Концентрации германия в гли-

нах, карбонатно-сульфидных включениях или прожилках, видимо, не оказывают заметного влияния на общую концентрацию в углях. Однако содержания германия в глинах могут оказывать влияние на его общую концентрацию в высокозольных углях.

Выявленный при масс-спектрометрическом анализе факт значительной потери германия, в среднем, для проб углей всех пластов на 20 и более %, даже после медленного ступенчатого озоления угольных проб в соответствии с рекомендацией в работе [16], обуславливает необходимость ревизионных работ по переоценке запасов и прогнозных ресурсов германия в углях всех буровугольных объектов Приморья, Забайкалья и Сахалина, состоящих в Государственном балансе [2], которые изучались раньше и анализировались количественным химическим, фотоколориметрическим методом [16]. Основой этих ревизионных работ является аналитический метод определения германия в бурых углях с кислотным выщелачиванием пробы угля, который разработан [12] и апробирован на большом фактическом материале [8, 20].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-17-00004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Наумов А.В.* // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2007. № 4. С. 32. [Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2007, vol. 48, no. 4, p. 265. DOI: 10.3103/S1067821207040049]
2. Государственный баланс запасов полезных ископаемых Российской Федерации. На 01.01.2018 г. Вып. 28. Рассеянные элементы. М.: ФГБУ Российский федеральный геологический фонд, 2018. С. 9.
3. *Левицкий В.В., Седых А.К., Ульмясбаев М.Г.* // Отечественная геология. 1995. № 7. С. 61.
4. Методическое руководство по изучению и оценке месторождений угля на редкие элементы / Под ред. *Ф.Я. Сапрыкина, В.В. Богданова.* М.: Недра, 1967. С. 36.
5. *Костин Ю.П., Мейтов Е.С.* // Изв. АН СССР. Сер. геологическая. 1972. № 1. С. 112.
6. *Середин В.В.* // Угольная база России. Т. VI. М.: Геонформмарк, 2004. С. 471. ISBN 5-900357-13-9, ISBN 5-900357-15-5.
7. *Юдович Я.Э., Кетрис М.П.* Германий в углях. Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН, 2004. 216 с.
8. *Вялов В.И., Ларичев А.И., Кузеванова Е.В., Богомолов А.Х., Гамов М.И.* // Региональная геология и металлогения. 2012. № 51. С. 96.
9. Угольная база России. Т. V. Кн. 1. Угольные бассейны и месторождения Дальнего Востока (Хабаровский край, Амурская область, Приморский

- край, Еврейская АО). М.: ЗАО "Геоинформмарк", 1997. 371 с. ISBN 5-900357-15-5.
10. Вялов В.И., Волкова И.Б., Белинская Г.А., Петров О.В., Волков В.Н., Волкова Г.М., Голицын М.В., Гуревич А.Б., Богомазов В.М., Гинзбург А.И., Кизильштейн Л.Я., Гальчиков В.В., Золотов А.П., Игнатъев Г.А., Косинский В.А., Коломенская В.Г., Молозина Т.Н., Парнарова Г.М., Пронина Н.В., Соколова Г.В., Шербакова С.В. Петрологический атлас ископаемого органического вещества. С.-Пб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2006. 604 с. ISBN 5-93761-089-X.
 11. ГОСТ Р 55662-2013 (ИСО 7404-3:2009). Методы петрографического анализа углей. Часть 3. Метод определения мацерального состава. М.: Стандартинформ, 2014. 11 с.
 12. Олейникова Г.А., Кудряшов В.Л., Вялов В.И., Фадин Я.Ю. // ХТТ. 2015. № 2. С. 51. [Solid Fuel Chemistry, 2015, vol. 49, no. 2, p. 109. DOI: 10.3103/S0361521915020093] <https://doi.org/10.7868/S0023117715020097>
 13. Олейникова Г.А., Шишов В.А., Фадин Я.Ю. // ХТТ. 2015. № 4. С. 58. [Solid Fuel Chemistry, 2015, vol. 49, no. 4, p. 254. DOI: 10.3103/S0361521915040084] <https://doi.org/10.7868/S0023117715040088>
 14. Кизильштейн Л.Я. // Химия и жизнь. 2012. № 5. С. 29.
 15. Вялов В.И., Наставкин А.В. // ХТТ. 2019. № 5. С. 63. [Solid Fuel Chemistry, 2019, vol. 53, no. 5, p. 314. DOI: 10.3103/S0361521919050112] <https://doi.org/10.1134/S0023117719050116>
 16. ГОСТ 10175-75. Угли бурые, каменные, антрациты, углистые аргиллиты и алевролиты. Метод определения содержания германия. С изменениями № 1–3. Дата актуализации текста и описания: 19.03.2013. М.: Изд-во стандартов, 1981. 14 с.
 17. Тананаев И.В., Шпирт М.Я. Химия германия. М.: Химия, 1967. 451 с.
 18. Исследование форм связи германия с углем и его поведение при пиролизе и сжигании (Отв. ред. д-р техн. наук, проф. Б.И. Лосев; АН СССР. Сиб. отд-е. Ин-т физ.-хим. основ перераб. минер. сырья). Новосибирск: Наука. Сиб. отд-е, 1972. 87 с.
 19. Якушевич А.С., Братская С.Ю., Иванов В.В., Полякова Н.В., Авраменко В.А. // Геохимия. 2013. № 5. С. 453. [Geochemistry International, 2013, vol. 51, no. 5, p. 405. DOI: 10.1134/S0016702913050091] <https://doi.org/10.7868/S0016752513050099>
 20. Вялов В.И., Богомолов А.Х., Шишов Е.П., Чернышев А.А. // Георесурсы. 2017. Спецвыпуск. Ч. 2. С. 256. <https://doi.org/10.18599/grs.19.25>